

硫化鉄 Fe_{1-x}S における鉄空孔の配列に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 佐藤 正樹 |
| 号 | 827 |
| 発行年 | 1980 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/9563 |

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | 佐 藤 正 樹 |
| 授 与 学 位 | 工 学 博 士 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 昭 和 56 年 3 月 25 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 1 項 |
| 研究科，専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 硫化鉄 Fe_{1-x}S における鉄空孔の配列に関する研究 |
| 指 導 教 官 | 東北大学教授 井 垣 謙 三 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 井 垣 謙 三 東北大学教授 平 林 真 東北大学教授 平 野 賢 一 東北大学教授 鈴 木 謙 爾 |

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

鉄－硫黄系において，鉄と硫黄の原子比が 1 対 1 から硫黄過剰側に広がる固溶体領域が存在する。ここで，この領域を Fe_{1-x}S と表わす。室温における存在領域は x が 0 から 0.125 の間で，その結晶構造は NiAs 型構造をとる。この物質は天然にも豊富に存在するが硫黄過剰により鉄空孔が生成し，鉄空孔の存在が結晶構造，磁氣的性質等の諸性質に大きく影響を及ぼすことが知られている。しかし，鉄空孔分布については x が 0.125 の組成では明らかであるが，他の組成では十分に明確でないこと，またそれが組成と共にどのように変化していくのかという点においても不十分であることから，磁化測定，X 線回折，メスバウアー分光を用いて鉄空孔分布を x が 0.125 から 0.08 近傍の組成領域について調べた。

第 2 章 試 料 作 製

試料としてブリッジマン法で作製した単結晶を使用した。また，組成の均一な試料とするために，試料を 900℃または 800℃の温度に保ちその温度における希望する組成の平衡硫黄蒸気圧の雰囲気のもとで焼鈍し水中に焼入れた。ここで，試料温度を 800℃として硫黄蒸気圧を変え，鉄の蒸気圧は小さいことから鉄の揮発を無視して試料の重量変化から組成を求めると，参照した熱力学データとも良い対応が得られ，上述の方法によって組成の定まった試料が得られたと考えら

れる。

第3章 磁化測定

磁化はファラディ法を用いて測定した。測定温度範囲は室温から約 300℃とし、測定中に硫黄が揮発するのを防ぐため空隙を少なくして試料を石英管中に真空封入した。

x が 0.125 から 0.10 の間では容易磁化方向は c 面内にあり、その磁化の温度変化は強磁性と同じブリルアン型を示した。また、この状況は熱処理に依存しなかった。 x が 0.10 から 0.09の間では高温から急冷しながら測定するとブリルアン型の温度変化を示し、室温において磁化の大きい状態が出現する。この状態は室温から再度急加熱した場合には保持されるが、160℃近傍で等温焼鈍すると磁化は減少し磁化の小さい状態へ移行する。この磁化の小さい状態は室温から 180℃近傍までは安定であるが、200℃以上では再び磁化が増大し磁化の大きい状態となり磁化は 250℃で消失した。この変化は従来から γ 変態と呼ばれている。結局 180℃以下の低温では磁化の小さい状態、200℃から 250℃の高温側で磁化の大きい状態が安定であり、室温における磁化の大きい状態は高温の状態が急冷により凍結された準安定状態であると考えられる。また γ 変態において、容易磁化方向の変化はないこと、磁化の変化は時間に依存することから、この変態は鉄空孔の移動による鉄空孔分布の変化によると考えられる。また x が 0.09 以下では反強磁性を示した。

室温において磁化の組成依存性をみると、図-1 に示すように x が 0.125 から 0.10 の間では直線的に減少しており、 x が 0.10 から 0.09 の間の磁化の大きい状態はほぼその延長上にある。 x が 0.125 において、スピン配列は c 面内で強磁性的配列、 c 面間で反強磁性的配列をとることから 2 つの磁気副格子が形成され、鉄空孔がその一方の磁気副格子を占めることになり 2 つの磁気副格子間に不均衡が生じフェリ磁性となることが知られている。磁化の変化の割合から考えて x が 0.125 から 0.10 の間では鉄空孔は一層おきの原子面にあると考えられる。 x が 0.10 から 0.09 の間の磁化の大きい状態もほぼその延長上にあることから同様であると考えられる。低温での磁化の小さい状態や x が 0.09 以下での反強磁性においては、鉄空孔は 2 つの磁気副格子両方に分散しているような分布をしていると考えられる。

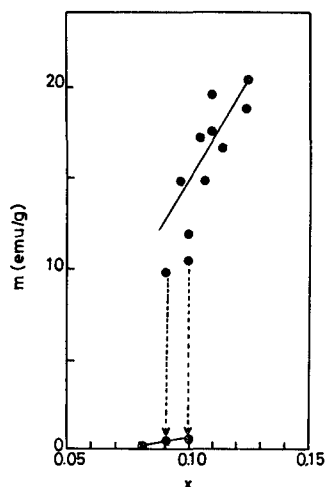


図-1 室温における磁化の組成依存性

第4章 硫化鉄 Fe_{1-x}S の結晶構造

超格子構造の変化をプレセッション写真を用いて調べた。超格子構造は NiAs 型構造を基本構造としてその軸長が基本構造の何倍であるかにより分類されるが、多くの場合 A 方向が 2 倍の大きさであることから C 方向に何倍の大きさであるかによって表示される。

x が 0.125 の組成の試料において、700℃以上から急冷した場合には急冷相として報告されて

いる3C型構造を、それを低温で焼鈍した場合には室温安定相として報告されている4C型構造を示した。両構造とも鉄空孔は一層おきの原子面にあり、鉄空孔配列の違いは空孔層の積み重なるの周期の違いであると考えられているが、磁化の値は室温以上で両者共に差異がなく、この考えが支持される。

xが0.091の組成の試料においては、200℃以上の高温から急冷した場合には、C軸方向は3倍の周期であるが超格子斑点がB*方向にわずかに互い違いにずれている。C軸方向は3倍の周期であるが超格子斑点がA*方向に2個に分裂し一方の強度が弱いとする従来の報告に従ってこれをNA型構造と呼ぶ。また120℃で焼鈍した場合には、B*方向のずれはほとんどなくなりC軸方向の周期は4倍となる。これは磁化の小さい状態に対応していること、この組成近傍ではC*方向において主斑点と超格子斑点の間隔が温度と組成に依存して1/6から1/3に連続的に変化するとされるNC型構造が報告されていることから、4C型構造と区別するためN=4のNC型構造と呼ぶ。超格子構造の出現条件からNA型構造は磁化の大きい状態、N=4のNC型構造は磁化の小さい状態に対応する。実際、高温プレセッションカメラを利用して、超格子構造の変化が磁化の変化と対応していることが確認された。これよりr変態は超格子構造の変化すなわち鉄空孔分布の仕方の変化に関係していると考えられる。

第5章 硫化鉄Fe_{1-x}Sのメスバウアースペクトル

磁化測定、X線回折により長範囲の規則性の知見を得たが、短範囲の規則性の知見を得るためメスバウアースペクトルを調べた。試料としては主にc面に沿って切断し、約100μmの厚さに機械的に研磨した単結晶を用いて室温において測定した。

各組成のスペクトルはゼーマン分裂による6本の吸収線部分からなっており、各吸収線部分をローレンツ型吸収線の重ね合わせとして最小自乗法により解析して、9個の成分スペクトルに分解することができた。これら成分スペクトルは内部磁場の値および相対強度の組成依存性から、異なる鉄空孔配位を持つ鉄原子と対応づけることができた。鉄空孔配位は注目鉄原子の第3隣接位置までを考え、第1、第2、第3隣接位置

表-1 内部磁場の成分と鉄空孔配位の対応関係

| COMPONENT | H (KG) | SITE |
|-----------|--------|---------------------|
| a | 305 | A2(305) and A(298) |
| b | 297 | AB(289) |
| c | 286 | O(290) |
| d | 275 | B(281) |
| e | 265 | B2(273) |
| f | 255 | B3(264) and B4(255) |
| g | 265 | C(243) |
| h | 237 | BC(234) |
| i | 225 | B2C(225) |

()内の値は予想された内部磁場の値を示す。

を各々C、A、Bとして各位置の鉄空孔の数で分類した。表-1に各成分の内部磁場と鉄空孔配位の対応を示す。()内の見積り値はA、B、Cの各位置からの寄与は独立であるとして、A2、B4、B2C、O siteの内部磁場より見積った値である。ここでAB siteは289 KGと見積もられているがA2とA siteが分離していないと考えられ、そのとき296 KGと見積もられる。

また、これら成分スペクトルの強度と各々の異なる鉄空孔配位を持つ鉄原子の量とを対比させた。この場合、空孔層の積み重ねの単位として、i)鉄空孔は一層おきの原子面にある、ii)鉄空孔は二層おきの原子面にある、iii)鉄空孔は継続する二層の原子面にあるの3種類を考えた。原子

面内では鉄空孔は i) と ii) において四分割副格子位置, iii) において八分割副格子位置にある。このとき i) のみの場合, i) + ii) の場合, i) + iii) の場合を考え, 鉄空孔はその占めうる位置に無秩序に分布しているとして計算した。その結果, x が 0.125 から 0.10 の間, 及び磁化の大きい状態の x が 0.10 から 0.09 の間で鉄空孔は一層おきの原子面にある。 x が 0.10 から 0.09 の間の磁化の小さい状態では鉄空孔が二層おきの原子面ないし継続する二層の原子面にある状態が混合しており, x が 0.08 近傍ではその状態が主体となっている。ii) および iii) の状態は 2 つの磁気副格子に鉄空孔を分散させるから磁化測定の結果とも良く対応し, 得られた短範囲の規則性の知見は妥当なものと考えられる。

第 6 章 硫化鉄 Fe_{1-x}S における r 変態

前述のように鉄空孔分布の知見を得たところで再度 r 変態を調べてみた。試料を最初キュリー点以上の 330°C に 1 ~ 2 時間保持した後, 180°C 以下の温度に急冷しその温度で等温焼鈍を行ない磁化の時間変化を調べた。その時間変化は指数関数的であることから 1 次反応式で解析した。反応速度定数 K は図-2 に示すように約 170°C を境としてその前後で小さくなっているが, ここでは磁化の減少過程を追っており, 高温側では逆反応が起こっている可能性があることから低温側での温度変化を用いて活性化エネルギーを求めると x が 0.100 の試料に対し 88 KJ/mol , x が 0.091 の試料に対し 66 KJ/mol と概算される。この値は鉄の自己拡散の活性化エネルギーとして報告されている $82 \text{ KJ/mol} \sim 111 \text{ KJ/mol}$ と良い対応を示す。この変態は高温側での鉄空孔がほぼ一層おきの原子面にある磁化の大きい状態から, 低温側での空孔間距離の大きい状態すなわち鉄空孔が二層おきの原子面ないし継続する二層の原子面にある状態が混合した磁化の小さい状態へ鉄空孔が移動することにより起こると考えられる。またこの変態は鉄空孔の移動すなわち鉄原子の拡散が律速段階であると考えられる。

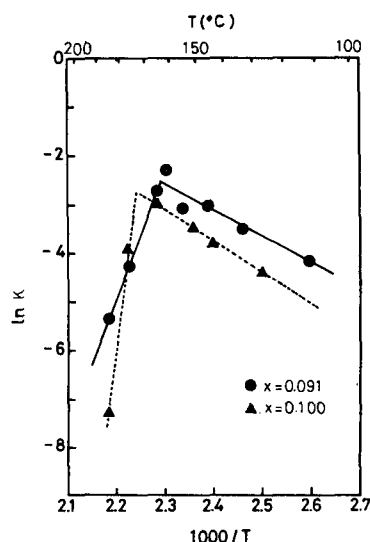


図-2 反応速度定数 K の温度変化

第 7 章 総 括

磁化測定, X線回折, メズバウアー分光を用いて室温から 300°C の温度範囲および x が 0.125 から 0.08 近傍の組成領域について鉄空孔分布を調べ, 長範囲及び短範囲の鉄空孔の規則配列についての知見を得ることができた。

審 査 結 果 の 要 旨

原子比 1 対 1 の組成より硫黄過剰側に広い固溶体領域をもつ硫化鉄は、基本とする NiAs 型結晶構造の鉄格子点に空孔が導入されたもので Fe_{1-x}S と表示され、 x は 0 から 0.18 におよんでいる。低温では鉄空孔が規則的に配列した種々の超格子構造が出現し、磁氣的性質などの諸性質が鉄空孔の配列状況により変化することから数多くの研究が行なわれてきた。しかし鉄空孔の配列についての知見は極めて限られた組成について明確にされているのみであって、組成にともなう変化についてはいまだ不十分であった。本論文は x として 0.125～0.08 近傍にわたる組成領域の試料について、磁化測定、X 線回折、メスbauer・スペクトル測定などを利用して鉄空孔の分布配列について研究したもので、全編 7 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり、従来の知見を概括し、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章は試料作製について述べたもので、ブリッジマン法により融体より成長させた単結晶試片を所定の硫黄蒸気圧のもとで雰囲気処理して希望組成の均一な試料を得ているが、再現性の良い測定結果を得る上に重要な過程であった。

第 3 章では磁化測定について述べている。 x が 0.125 から 0.10 の組成範囲ではフェリ磁性的であり容易磁化方向は c 面内にある。 x が 0.10 から 0.09 の間の組成では急冷試料は前者と同様であるが、 180°C 以下で保持すると磁化の小さい状態に移行する。この変化は r 変態とよばれているが、一方の磁気副格子ににあった鉄空孔が他方の副格子にも分散することによるものと考えられるとしている。 x が 0.09 以下では反強磁性的となることが示されている。

第 4 章では超格子構造についてプレセッション写真により調べた結果を述べている。 x が 0.125 の試料は高温からの急冷で 3 C 型、低温焼鈍では 4 C 型と異なる構造をとる。一方 x が 0.091 の試料は B^* 方向に僅かな分裂を示す 3 C 周期構造を急冷状態ではとるが、低温焼鈍ではこの分裂は消失し 4 C 周期構造に変化することが知られ、 r 変態は超格子構造の変化すなわち鉄空孔の分布の変化と対応するものであることを明らかにしている。

上記 2 章は鉄空孔の配列の長範囲におよぶ規則性についての知見を示しているが、第 5 章はメスbauer・スペクトルを調べ鉄空孔の短範囲配列に関する知見を得たものである。 x の変化に対してアイソマー・シフトには変化はなく、内部磁場を異にする数多くの成分が消長し重畳して現われる。これをローレンツ型吸収の重ね合せとして最小自乗法を用いて各成分に分解し、全試料を通じて 9 成分を考慮すべきことを指摘している。その各に対する鉄空孔配列を提案し、2 層おきあるいは継続する 2 層上に鉄空孔が分布する状態が低温では重要になるとしている。

第 6 章は r 変態の進行過程すなわち磁化の減少速度を 1 次反応式を用いて解析したもので、反応速度定数の低温側での温度依存性から得られる活性化エネルギーは鉄の自己拡散の活性化エネルギーと良く対応することを示している。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は硫化鉄 Fe_{1-x}S における鉄空孔の配列について、長範囲および短範囲にわたる現象を研究し、新しく多くの知見を加えるとともに、一貫した考察を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。